

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-305904

(43)Date of publication of application : 13.12.1988

(51)Int.Cl.

B01D 13/04

(21)Application number : 62-141402

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1987

(72)Inventor : KUBOTA NOBORU
YANASE SATOSHI

(54) MODIFYING METHOD FOR SULFONIC ACID-TYPE SEMI PERMEABLE MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a semipermeable membrane showing high removal capacity for organic substance by cross-linking a polymer contg. sulfonic acid group in a sulfonic acid-type semipermeable membrane with polyamine in the semipermeable membrane as a reverse osmotic membrane or an ultrafiltration filter.

CONSTITUTION: A polymer contg. sulfonic acid group in a sulfonic acid-type semipermeable membrane is preferably used because sulfonated polyphenylene oxide, sulfonated polysulfone, sulfonated polyether sulfone and sulfonated polyether imide are excellent mainly in heat resistance. The sulfonic acid-type semipermeable membrane submitted to cross-link by be used in either of a dry state a wet state. Modification of the semipermeable membrane can be performed by bringing the sulfonic acid-type semipermeable membrane into contact with a polyamine soln. Further the removal capacity of the semipermeable membrane for a solute can be more enhanced by furthermore heat-treating the semipermeable membrane wherein the contact with the polyamine soln. has been finished.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-305904

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月13日

B 01 D 13/04

A-7824-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 スルホン酸型半透膜の改質方法

⑯ 特 願 昭62-141402

⑰ 出 願 昭62(1987)6月8日

⑱ 発 明 者 久 保 田 昇 静岡県富士市蚊島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 柳 瀬 聡 静岡県富士市蚊島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 清水 猛

明 細 書

1 発明の名称

スルホン酸型半透膜の改質方法

2 特許請求の範囲

(1) スルホン酸型半透膜のスルホン酸基含有ポリマーをポリアミンで架橋させることを特徴とするスルホン酸型半透膜の改質方法。

(2) スルホン酸基含有ポリマーをポリアミンで架橋させる方法が、スルホン酸基を有する半透膜にポリアミン溶液を接触させるか、あるいはポリアミン溶液に接触させた後に熱処理を施す方法である特許請求の範囲第1項記載のスルホン酸型半透膜の改質方法。

(3) スルホン酸基含有ポリマーが、スルホン化ポリフエニレンオキサイド、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルイミドから成るポリマー群の中より選ばれたスルホン酸基含有ポリマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載のスルホン酸型半透膜の改質方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、逆浸透膜あるいは限外膜として有用であり、特に水処理系における低分子有機物の分離に好適に用いられると考えられる半透膜に関するものである。

(従来の技術)

スルホン酸型半透膜は、主に脱塩用逆浸透膜として、以前より研究がなされてきた。その例としては、スルホン化ポリフエニレンオキサイド膜(Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 10, No. 3, p. 535-539, 1971)、スルホン化ポリスルホン膜(大阪市立工業研究所報告、第73回)、スルホン化ポリエーテルイミド膜(特開昭60-21680)などが挙げられる。また、近年は膜の高性能化のために、これらスルホン化ポリマーを支持膜上にコーティングして得られる複合膜に関する研究もなされている。その例としては、スルホン化ポリフエニレンオキサイド複合膜

(特願昭62-59928)、スルホン化ポリスルホン複合膜(特願昭61-4506)などが挙げられる。

これらスルホン酸型半透膜は、他の半透膜(例えば、ポリアミド膜など)と比較して、塩類の排除能は高いが、中性有機物の排除能は低いという特徴を有していた(例えば、膜、Vol.8, No.2, p.97-112, 1983参照)。近年においては、いろいろな工業分野で低分子有機物の除去が要求される場面が多くなつてきており、従来のスルホン酸型半透膜では、かかる場面での使用は困難であつた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、高い有機物排除能を有する、改質されたスルホン酸型半透膜を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、スルホン酸型半透膜の有機物に

- 3 -

1.9ミリ当量/gのスルホン化ポリ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド(以下、SPPOと略記する)2重量部とエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル98重量部とより成る溶液(以下、該組成の溶液をA溶液と称する)と、ポリエチレンジイミン2重量部と純水5重量部とエタノール95重量部より成る溶液(以下、該組成の溶液をB溶液と称する)とを室温で等量ずつ混合したところ、瞬時にして多量の不溶性淡茶色沈殿が生成した。A溶液に、これと等量の純水5重量部とエタノール95重量部とより成る溶液を加えても、また、B溶液に、これと等量のエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルを加えても、ともに沈殿は生成しなかつた。以上の実験結果より、SPPOとポリエチレンジイミンの両者が速やかに架橋反応を起こし、不溶性の沈殿を形成することを知ることができる。

ポリアミンがなぜ架橋剤として特に有効であるのか、その理由は不明である。しかしながら、ポリアミンは、(1)近距離間のスルホン酸基同士だけ

- 5 -

対する排除能を向上させる目的で鋭意研究した結果、スルホン酸型半透膜のスルホン酸基含有ポリマーをポリアミンで架橋させることにより、従来のスルホン酸型半透膜には見られない、有機物に対して高い排除能を示す半透膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

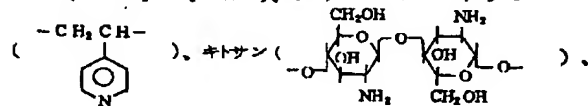
本発明における架橋剤としては、ポリアミンが用いられる。ただし、ここで言うポリアミンとは、主鎖または側鎖中に一級あるいは二級あるいは三級のアミノ基を有する、少なくとも分子量が500以上の複数アミノ基含有化合物のことである。なお、架橋はスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)とアミノ基($-\text{N}<$)の間で、イオン結合($-\text{SO}_3^{(-)}\text{N}^{(+)}<$)またはスルホン酸アミド結合($-\text{SO}_2-\text{N}<$)が形成さ

れることにより起こると考えられる。また、本発明者らは、スルホン酸基含有ポリマーとポリアミンとの間で架橋反応が起こることを、次のような実験を行なうことにより見出ししている。すなわち、その実験例を述べれば、イオン交換容量が

- 4 -

でなく、遠距離間のスルホン酸基同士の架橋を可能にでき、かつ、(2)二つのスルホン酸基同士だけでなく、三つ以上のスルホン酸基同士の架橋も可能にでき、さらに、(3)スルホン酸基含有ポリマーとの架橋後も、架橋には関与していないフリーのアミノ基がおそらくは残存していることが考えられるなど、他の架橋剤(例えば、低分子ジアミンや多価カチオンなど)には見られない特徴を有している。したがって、これらの特徴が本発明の効果(スルホン酸型半透膜の有機物に対する排除能の向上)に対して大きく寄与しているのではないかと考えられる。

ポリアミンとしては、例えば、ポリエチレンジイミン($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$)、ポリビニルピリジン



Makromol. Chem., 170, 23 (1973) 記載のポリアミン($-\text{OCH}_2\text{CH}-$), 日東紡績(株)の

- 6 -

ポリアリルアミン PAA シリーズ ($\text{-CH}_2\underset{\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH-}}$)

などの含塩素系の高分子凝集剤（例えば、地人警
館刊、高分子学会編、「水処理の高分子科学と技
術（下）高分子水処理剤」参照）を中心とした高
分子群を挙げることができ、いずれを用いても効
果がある。したがって、どれを用いるかは特に限
定はされないが、経済性の面でポリエチレンイミ
ンが好ましく用いられる。

また、スルホン酸型半透膜におけるスルホン酸基含有ポリマーが、いかなる化学種のポリマーであるかも特に限定はされないが、スルホン化ポリフエニレンオキサイド、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルイミドが、主に耐熱性に優れている点で好ましく用いられる。

本発明によるスルホン酸型半透膜の改質は、スルホン酸型半透膜をポリアミン溶液と接触させることにより行なうことができる。また、ポリアミン溶液との接触を終えた半透膜を、さらに熱処理することにより、半透膜の溶質排除能力をさらに

ペースとなるスルホン酸型半透膜の変質温度未消の温度範囲であることが好ましい。熱処理時間については、熱処理温度との兼ね合いもあるが、概ねそれほど長い時間を必要とせず、熱処理温度が適当であれば、1時間程度で充分である。

(实施例)

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

实施例 1

ポリスルホンより成る外径1.35mm、内径0.72mm、断面分子量6000、透水性 $11.0 \text{ ml/m} \cdot \text{cm}^2 (\text{kg/cm}^2)$ at 25℃の中空複維状限外伊過膜の外表面上に、イオン交換容量が1.9ミリ当量/gのSPPOと重畳部とエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル98重畳部とから成る溶液をコーティングした後に風乾することにより、SPPO複合半透膜を得た。このSPPO複合半透膜の性能は、後述の表1に付記した方法で測定

向上させることもできる。

架橋に供するスルホン酸型半透膜は、乾燥状態でも湿潤状態でもどちらでもよい。ポリアミン溶液の調製に用いる溶媒は、ポリアミンを溶解し、かつ、架橋に供されたスルホン酸型半透膜をおかさないのであれば何でもよいが、通常、さしつかえがなければ水あるいは水とアルコールの混合溶媒が、取り扱いの容易さから好ましく用いられる。ポリアミン溶液中のポリアミン濃度も特に限定されるものではないが、高濃度では溶液の粘度が高くなつて取り扱いに不便をきたし、希薄すぎる場合には効果的な架橋が困難になるため、通常は5重量%〜0.05重量%の濃度範囲で用いられる。スルホン酸型半透膜とポリアミン溶液との接触時間も特に限定されるものではないが、通常は数秒から1分間程度で充分である。熱処理についても、その方法は特に限定はされず、例えば、水中での熱処理でも、空気中での熱処理でもよい。熱処理温度は比較的低い温度でも効果はあるが、効率良く熱処理を行なうためには、50℃以上、

- 8 -

したところ、ショ糖の排除率34.0%、イソプロピルアルコールの排除率7.1%、溶質通過時の透水率1.00 $m^3/m^2 \cdot \text{日}$ であつた。

次に、このSPPO複合半透膜を、以下のよう
にして本発明による改質を行なつた。

SPPO 複合半透膜の外表面を、ポリエチレンイミン〔東京化成（株）の市販品〕0.5 重量部と純水 70 重量部とエタノール 30 重量部とから成る溶液中に約 10 秒間浸漬した後、取り出し、改質 SPPO 複合半透膜を得た。得られた改質 SPPO 複合半透膜の性能を表 1 に示した。

比較例 1

実施例 1 で用いた S P P O 複合半透膜の外表面を、1 モル/リットルの CaCl_2 水溶液中に 20 時間浸漬した後、取り出した。得られた CaCl_2 処理膜の性能を表 1 に示した。

比較例 2

実施例 1 で用いた S P P O 複合半透膜の外表面を、ピペラジン 0.5 重量部と潮水 70 重量部とエタノール 30 重量部とから成る溶液中に約 10 秒

間浸漬した後、取り出した。得られたビベラジン処理膜の性能を表1に示した。

実施例2

実施例1で得られた改質SPPO複合半透膜を、80℃の純水中で1時間熱処理を行なった。得られた熱処理膜の性能を表1に示した。

実施例3

実施例1で得られた改質SPPO複合半透膜を、80℃の乾燥機中で1時間熱処理を行なった。得られた熱処理膜の性能を表1に示した。

表 1

| | シヨ糖の 排除率 (%) | イソプロピルアルコール の排除率 (%) | 透水性 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$) |
|------|--------------------|----------------------------|---|
| 実施例1 | 93.6 | 20.6 | 0.46 |
| 比較例1 | 40.0 | — | 0.63 |
| 比較例2 | 35.7 | — | 0.93 |
| 実施例2 | 94.3 | 39.7 | 0.36 |
| 実施例3 | 93.6 | 35.8 | 0.32 |

— 11 —

ヤトサン(片倉チンカリン(株)製)0.25重量部と酢酸9重量部と純水90.75重量部とから成る溶液中に約10秒間浸漬した後、取り出した。得られた改質SPPO複合半透膜の性能を表2に示した。

実施例6

実施例5で得られた改質SPPO複合半透膜を、80℃の乾燥機中で1時間熱処理を行なった。得られた熱処理膜の性能を表2に示した。

実施例7

実施例2および実施例6で得られた改質SPPO熱処理膜を、80℃の純水中に4時間浸漬した。膜性能は、いずれも熱水浸漬の前後で実質的に変化しておらず、これらの膜は、いずれも耐熱性に優れていることがわかる。

— 13 —

なお、膜性能の評価は、外圧透過方式、圧力10 kg/cm^2 、温度25℃、溶質濃度500ppmで行ない、安定してから値を用いた。また、表1中の排除率は、
$$\text{排除率} = \left(1 - \frac{\text{透過水中の溶質濃度}}{\text{原水中の溶質濃度}}\right) \times 100$$
なる式によつて算出され、透水性は溶質透過時の透水性を用いた。

実施例4

SPPOをイオン交換容量が1.5ミリ当量/gのスルホン化ポリスルホン(以下、SPSと略記する)にかえた以外は、実施例1と同様にして、本発明による改質SPS複合半透膜を得た。得られた改質SPS複合半透膜の性能を表2に示した。なお、ポリエチレンイミンによる改質前のSPS複合半透膜の性能は、後述の表2に付記した方法により測定したところ、イソプロピルアルコールの排除率5.4%、溶質透過時の透水性1.07 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた。

実施例5

実施例1で用いたSPPO複合半透膜の外表面を、

— 12 —

表 2

| | シヨ糖の 排除率 (%) | イソプロピルアルコール の排除率 (%) | 透水性 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$) |
|----------|--------------------|----------------------------|---|
| 実施例1 | 93.6 | 20.6 | 0.46 |
| 比較例1 | 40.0 | — | 0.63 |
| 比較例2 | 35.7 | — | 0.93 |
| 実施例2 | 94.3 | 39.7 | 0.36 |
| 実施例3 | 93.6 | 35.8 | 0.32 |
| 実施例4 | — | 23.9 | 0.47 |
| 実施例5 | 61.5 | — | 1.04 |
| 実施例6 | 69.0 | — | 0.54 |
| 実施例7 | | | |
| (実施例2の膜) | 94.5 | — | 0.35 |
| (実施例6の膜) | 68.5 | — | 0.56 |

— 14 —

手続補正書

昭和62年7月6日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

なお、膜性能の評価は、外圧透過方式、圧力
 10 kg/cm^2 、温度 25°C 、溶質濃度 500 ppm で行
 ない、安定してからのもを用いた。また、表2中
 の排除率は、排除率例 = $(1 - \frac{\text{透過水中の溶質濃度}}{\text{供給水中の溶質濃度}}) \times 100$
 なる式によつて定義され、透水率は、溶質透過時
 の透水率を用いた。

(発明の効果)

上記実施例および比較例から明らかなように、
 本発明により得られるスルホン酸型半透膜は、従
 来のスルホン酸型半透膜に比べて、きわめて高い
 有機物排除能を有する。

代理人 清水



- 1 5 -

1 事件の表示

特願昭62-141402号

2 発明の名称

スルホン酸型半透膜の改質方法

3 補正をする者

事件との関係・特許出願人

(003) 旭化成工業株式会社

4 代理人

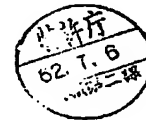
東京都港区虎ノ門一丁目2番29号虎ノ門産業ビル5階

(6823) 弁理士 清水



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



方式



6 補正の内容

明細書の記載を次のとおり補正する。

(1) 第11頁の表1を削除する。

(2) 第12頁1~6行の

「なお、膜性能の評価は………透水率を用いた。」
 を削除する。

(3) 第12頁12行、同14行、第13頁4行、同
 9行、同13行の「表2に」を「表1に」と補正
 する。

(4) 第14頁1行の「表2」の表示を「表1」と補
 正する。

(5) 第15頁3行の「表2中」を「表1中」と補正
 する。

代理人 清水

